

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-286535

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

---

(51)Int.Cl. C08G 59/40  
C08K 5/00  
C08L 33/02  
C08L 61/14  
C08L 63/00  
C08L101/06  
G03F 7/004  
G03F 7/032  
G03F 7/033  
G03F 7/039  
H05K 3/28

---

(21)Application number : 10-212020

(71)Applicant : TAIYO INK MFG LTD

(22)Date of filing : 13.07.1998

(72)Inventor : TONI MIYAKO

SASAKI MASAKI

SAITO TERUO

(30)Priority

Priority number : 10 36628 Priority date : 03.02.1998 Priority country : JP

---

(54) PHOTSENSITIVE AND THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, AND FORMATION OF RESIN INSULATING PATTERN USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive photosensitive and thermosetting resin composition and to provide a method for forming resin insulating patterns, capable of stably and efficiently forming preferred patterns such as via holes and capable of obtaining a cured coating film excellent in various properties such as heat resistance, electrically insulating properties.

SOLUTION: This composition contains (A) a resin compound having acid decomposable ester groups and a weight-average molecular weight of 500-40,000, (B) a compound generating acid(s) under exposure to active high-energy beam, (C) an epoxy resin and (D) an organic solvent. The composition is applied to a substrate, followed by selectively being subjected to irradiation with active high-energy beam to decompose the

component B in parts exposed to the beam and to generate acid(s) and by heating at about 60–120° C to decompose the component A existed in parts exposed to the beam and to make a coating film in the same place become soluble in an alkaline aqueous solution. The parts exposed to the beam are removed by development and the coating film in unexposed parts is cured by heating at about 140–180° C.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A resin compound of the weight average molecular weight 500–40,000 which has an acidolysis nature ester group, a compound which generates acid by the exposure of (B) activity energy line, the (C) epoxy resin, and a photosensitive thermosetting resin composition of a positive type containing the (D) organic solvent.

[Claim 2]Said resin compound (A) has a carboxyl group and/or a phenolic hydroxyl group, The constituent according to claim 1, wherein solid content acid value is 60 – 600 mgKOH/g and weight average molecular weight is resin produced by making a mono- vinyl ether compound react to alkalis soluble resin which is 500–40,000.

[Claim 3]The constituent according to claim 2, wherein said alkalis soluble resin is copolymerization resin of acrylic acid and/or 8 to 40 % of the weight of methacrylic acid, and other monomers, and solid content acid value is 60 – 300 mgKOH/g and weight average molecular weight is 1,000–40,000.

[Claim 4]The constituent according to claim 2, wherein said alkalis soluble resin is phenol novolak resin and/or cresol novolak resin, and solid content acid value is 200 – 600 mgKOH/g and weight average molecular weight is 500–20,000.

[Claim 5]The constituent according to any one of claims 2 to 4 in which said mono- vinyl ether compound is characterized by the boiling point being monovinyl ether which is 30–200 \*\*.

[Claim 6]The constituent according to any one of claims 1 to 5 by which a granular material epoxy resin which is poorly soluble being included in an organic solvent 20% of the weight or more in said epoxy resin (C).

[Claim 7]A process of applying said photosensitive thermosetting resin composition according to any one of claims 1 to 6 on a substrate, A coat of a process of heat-treating this coating layer and forming a tuck-free coat, and this constituent is selectively irradiated with an activity energy line, An exposure process which makes a compound (B) which generates said acid of an exposure part disassemble, and generates acid, A

heating process which heats a coat after this exposure process at about 60–120 \*\*, makes a resin compound (A) which has said acidolysis nature ester group which exists in an exposure part disassemble, and makes a coat of the portion an alkaline aqueous solution with fusibility, A coat after a process of developing negatives by an alkaline aqueous solution and removing an exposure part of a coat after this heating process, and pattern formation is heated at about 140–180 \*\*, A formation method of a resin insulating pattern including a process which makes crosslinking reaction of acid produced by a pyrolysis of a resin compound (A) which has a pyrolysis and said acidolysis nature ester group of a compound (B) which generates said acid, and said epoxy resin (C) occur, and stiffens a coat of a non-exposed area.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photosensitive thermosetting resin composition excellent in the heat resistance of the positive type useful as an intermediate insulating layer used especially in manufacture of a multilayer printed wiring board as a solder resist of various resin adhesion layers and a printed wired board, etc., and electric insulation. This invention relates also to the formation method of the resin insulating pattern using such photosensitivity and a thermosetting resin composition again.

[0002]

[Description of the Prior Art] By rapid progress of the latest semiconductor part, electronic equipment is in the tendency of a small weight saving, highly-efficient-izing, and multi-functionalization, follows these, and the densification of a printed wired board is following it. The demand of multilayer printed wiring boards has increased corresponding to these high-density printed wired boards. Corresponding to this, the manufacturing method of a new multilayer printed wiring board is advocated. The manufacturing method of the conventional multilayer printed wiring board to the field of the inner strake by which circuit formation was carried out. It is the method of piling up the sheet-shaped prepreg of the semi-hardening which substrates, such as glass fabrics, were impregnated with resin varnish, and carried out the drying process to them, accumulating copper foil or the copper-clad laminate sheet for outer layers in order further, heating and pressurizing with a multilayer forming press, making it hardening, and manufacturing a multilayer printed wiring board. However, in order to form the buyer hole which takes the flow between layers, it is necessary to make a hole with a drill, and densification has a limit from the bore diameter which can be opened with the problem of taking time in process, and the thickness and the drill of prepreg.

[0003] In order to cope with such a problem, the multilayering art (build up construction method) which used the liquefied solder resist ink composition of the negative mold for the intermediate insulating layer is advocated. However, since it is a negative mold of a photo-curing system, the photo-curing of the coat of thickness required as an intermediate insulating layer cannot be carried out in one exposure. Therefore, the process of spreading of a constituent, desiccation, exposure, and development is repeated several times, and there is a problem that required thickness must be secured. At this time, the problem that additive agents, such as a leveling agent in an insulating layer, cause interlaminar peeling depending on the case is

also generated. The problem that the shape of a buyer hole is not stabilized is also generated an overprint and by exposing and developing negatives.

[0004]In this invention, by using the photosensitive thermosetting resin composition of a positive type, it is made that the problem of conventional technology which was described above should be solved, and the purpose bundles up the coat of a thick film, and spreading and after drying, it repeats only exposure and development.

Therefore, there is no problem of causing interlaminar peeling by the above overprints, and the hole of the stable buyer hole can be formed efficiently, and it is in providing the photosensitive thermosetting resin composition in which the cured film excellent in various characteristics, such as heat resistance and electric insulation, is obtained.

Furthermore, the purpose of this invention is to provide the method of forming the positive type resin insulating pattern of the high resolution which was stabilized in the predetermined pattern in the hole of the buyer hole, etc., could form efficiently, and was excellent in various characteristics, such as heat resistance, electric insulation, and adhesion, with sufficient productivity by low cost.

[0005]

[Means for Solving the Problem]A resin compound of the weight average molecular weight 500–40,000 which has (A) acidolysis nature ester group according to this invention in order to attain said purpose, (B) A photosensitive thermosetting resin composition of a positive type containing a compound which generates acid by the exposure of an activity energy line, the (C) epoxy resin, and the (D) organic solvent is provided.

[0006]In a suitable mode, as said resin compound (A), Resin which have a carboxyl group and/or a phenolic hydroxyl group, and a mono– vinyl ether compound is made to react to alkalis soluble resin whose solid content acid value is 60 – 600 mgKOH/g and, whose weight average molecular weight is 500–40,000, and is obtained is used. In one suitable mode as the above–mentioned alkalis soluble resin, Acrylic acid and/or methacrylic acid whose solid content acid value is 60 – 300 mgKOH/g and whose weight average molecular weight is 1,000–40,000. (Hereafter, acrylic acid, methacrylic acid, and those mixtures are named generically, and it is called acrylic acid (meta)) Copolymerization resin of 8 to 40 % of the weight and other monomers is used. In other suitable modes, 200 – 600 mgKOH/g is used for solid content acid value, and phenol novolak resin and/or cresol novolak resin of 500–20,000 are used for weight average molecular weight. As the above–mentioned mono– vinyl ether compound, monovinyl ether whose boiling point is 30–200 \*\* is preferred. It is preferred that a granular material epoxy resin which is poorly soluble is included in an organic solvent 20% of the weight or more in whole epoxy resins as said epoxy resin (C).

[0007]According to this invention, furthermore it is provided by resin insulating pattern formation method of a positive type using the photosensitive thermosetting resin composition, and the method, A process of applying said photosensitive thermosetting resin composition on a substrate, a process of heat–treating this coating layer and forming a tuck–free coat, An exposure process which irradiates a coat of this constituent with an activity energy line selectively, makes a compound (B) which generates said acid of an exposure part disassemble, and generates acid, A heating process which heats a coat after this exposure process at about 60–120 \*\*, makes a resin compound (A) which has said acidolysis nature ester group which exists in an exposure part disassemble, and makes a coat of the portion an alkaline aqueous solution with fusibility, A coat after a process of developing negatives by an alkaline aqueous solution and removing an exposure part

of a coat after this heating process, and pattern formation is heated at about 140–180 \*\*, It is characterized by including a process which makes crosslinking reaction of acid produced by a pyrolysis of a polymer (A) which has a pyrolysis and said acidolysis nature ester group of a compound (B) which generates said acid, and said epoxy resin (C) occur, and stiffens a coat of a non-exposed area.

[0008]

[Embodiment of the Invention]The photosensitive thermosetting resin composition concerning this invention, (A) The resin compound of the weight average molecular weight 500–40,000 which has an acidolysis nature ester group, (B) The compound (henceforth a photo-oxide generating agent) which generates acid by the exposure of an activity energy line, (C) The exposure process which is characterized by containing combining an epoxy resin, makes the photo-oxide generating agent (B) which exists in the activity energy-line irradiation portions of a coat decompose, and generates acid, With combination with the heating process which makes the pyrolysis of the resin compound (A) which has the above-mentioned acidolysis nature ester group by the catalysis of the acid by which it was generated occur. Make an alkaline aqueous solution solubilize the activity energy-line irradiation portions of a coat, and make pattern formation possible by development by a subsequent alkaline aqueous solution, and. It enables it to form the resin insulating pattern which is excellent in heat resistance, electric insulation, adhesion, etc. by combining skillfully with the above-mentioned combination the afterbaking hardening (postcure) process of occurring the hardening reaction of an epoxy resin further.

[0009]If it explains in more detail about the reaction action in each process of the photosensitive thermosetting resin composition of this invention, First, if it dries about 5 to 40 minutes at about 60–120 \*\* after applying said photosensitive thermosetting resin composition on a substrate for example, an organic solvent will volatilize, a tack-free coat will be formed, and contact exposure will be attained. Since the resin compound (A) which has said acidolysis nature ester group is not a thing containing free acid, the formed coat becomes an insoluble thing to an alkaline aqueous solution. Then, by irradiating with an activity energy line selectively, in an exposure part, a photo-oxide generating agent can react with an activity energy line, and only an exposure part can generate acid selectively. Next, by heat-treating about 10 to 20 minutes at about 70–100 \*\* preferably about 5 to 30 minutes at about 60–120 \*\*, By the catalysis of the above-mentioned acid, the pyrolysis only of the exposure part (portion which acid generated) is carried out, it has free acid, and the resin compound (A) which has said acidolysis nature ester group selectively changes it into the resin compound of fusibility to an alkaline aqueous solution. Therefore, an exposure part is easily dissolved and removed by the development by an alkaline aqueous solution, and a pattern is formed. Then, by heat-treating about 15 to 120 minutes at about 140–180 \*\*, The acid which the resin compound which has an acidolysis nature ester group by the catalysis of the acid by which the photo-oxide generating agent which exists in the coat of a non-exposed area carries out a pyrolysis, and it is generated by it decomposed and generated, Or the acid (for example, polycarboxylate resin) by which it was generated by the pyrolysis of acidolysis nature ester itself can carry out crosslinking reaction to an epoxy resin, and can form the pattern state resin insulator layer which has heat resistance and electric insulation.

[0010]As a resin compound (A) of the weight average molecular weight 500–40,000 which has said acidolysis nature ester group, A polymer with t-butoxycarbo NIRUESUTERU group derived from the polymer of phenol novolak resin or vinylphenol, (Meta) There are resin etc. which added monovinyl ether to the resin which has

the copolymer, carboxyl group, and/or phenolic hydroxyl group of acrylic acid-*t*-butylester. Suitably, it has a carboxyl group and/or a phenolic hydroxyl group, and solid content acid value is 60 – 600 mgKOH/g, and the resin in which weight average molecular weight is obtained by making a mono- vinyl ether compound react to the alkalis soluble resin of 500–40,000 is used. If this resin is blocked with a mono- vinyl ether compound and a carboxyl group and/or a phenolic hydroxyl group disassemble it with an activity energy-line exposure and heating after coat formation, It has the carboxyl group and/or phenolic hydroxyl group of isolation in a side chain, and returns to resin meltable to an alkaline aqueous solution. When the weight average molecular weight of the resin compound (A) which has the above-mentioned acidolysis nature ester group is less than 500, since the intensity of a coat falls and the characteristic after heat curing falls, it is not desirable. On the other hand, since the development by an alkaline aqueous solution becomes difficult when weight average molecular weight exceeds 40,000, it is not desirable.

[0011]As the above-mentioned alkalis soluble resin, copolymerization resin of 8 to 40 % of the weight of acrylic acid (meta) and other monomers is used in one suitable mode. As other monomers, styrene, chlorostyrene, alpha-methylstyrene, Vinylphenol; As a substituent, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, *n*-butyl, isobutyl, *t*-butyl, amyl, 2-ethylhexyl, Octyl, capryl lactam, nonyl, dodecyl, hexadecyl, octadecyl, Cyclohexyl, isoboronyl, methoxy ethyl, and butoxyethyl, The acrylate which has substituents, such as 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, and 3-chloro-2-hydroxypropyl, Methacrylate or fumarate; Monoacrylate or mono-methacrylate of a polyethylene glycol, Or olefins, such as monoacrylate of a polypropylene glycol, mono-methacrylate; vinyl acetate, butanoic acid vinyl or benzoic acid vinyl; ethylene, and propylene; acrylonitrile etc. are mentioned.

[0012]When the weight average molecular weight of the above-mentioned copolymerization resin of the charge of a start material of these resin compounds (A) is less than 1,000, since control of the molecular weight at the time of composition is difficult, and the intensity of the coat of the resin compound (A) derived falls and the characteristic after heat curing falls further, it is not desirable. On the other hand, since the development by an alkaline aqueous solution becomes difficult when weight average molecular weight exceeds 40,000, it is not desirable. Since the acid value of the polycarboxylate resin disassembled and generated from the above-mentioned polymer with an activity energy-line exposure and heating is low when the acid value of said copolymerization resin of the charge of a start material of these resin compounds (A) is less than 60 mgKOH/g, The development according [ the activity energy-line irradiation part of a coat ] to an alkaline aqueous solution becomes difficult, on the other hand, when acid value exceeds 300 mgKOH/g, the viscosity of copolymerization resin becomes high and composition becomes difficult. The problem that the addition rate of monovinyl ether to copolymerization resin does not increase under the influence of steric exclusion occurs, and it is not desirable.

[0013]Although a polymer, phenol resin, alkylphenol resin, etc. of vinylphenol are mentioned as other suitable examples of said alkalis soluble resin, phenol novolak resin and/or cresol novolak resin are preferred. The resin etc. which added the dicarboxylic anhydride to phenol resin selectively can be used. When the weight average molecular weight of polyphenol resin of the charge of a start material of these resin compounds (A) is less than 500, since the intensity of the coat of the resin compound (A) derived falls and the characteristic after heat curing falls, it is not desirable. On the other hand, since the development by an alkaline aqueous solution becomes difficult when weight average molecular weight exceeds 20,000, it is not desirable.

[0014]When the acid value of the above-mentioned phenol novolak resin of the charge of a start material of these resin compounds (A) and/or cresol novolak resin is less than 200 mgKOH/g, Since the acid value of the polyphenol resin disassembled and generated from the above-mentioned polymer with an activity energy-line exposure and heating is low, The development according [ the activity energy-line irradiation part of a coat ] to an alkaline aqueous solution becomes difficult, Also in [ on the other hand, when acid value exceeds 600 mgKOH/g the viscosity of polyphenol resin becomes high and are hard to go up the addition rate of monovinyl ether to polyphenol resin under the influence of steric exclusion, and ] the time of heat curing, An unreacted phenolic hydroxyl group remains according to steric exclusion, the problem of reducing an electrical property etc. occurs, and it is not desirable.

[0015]As said mono- vinyl ether compound, vinylmethyl ether, vinylethyl ether, Vinylisopropyl ether, vinyl-n-propyl ether, vinyl isobutyl ether, Vinyl-n-butyl ether, vinyl-t-butyl ether, vinyl-n-amyl ether, Although vinyl isoamyl ether, vinyl-n-octadecyl ether, ethylene glycol butylvinyl ether, triethylene glycol monomethyl vinyl ether, etc. are mentioned, the mono- vinyl ether compound whose boiling point is 30-200 \*\* is preferred. When the boiling point of a mono- vinyl ether compound is less than 30 \*\*, it becomes difficult to add to polycarboxylate resin and/or polyphenol resin in the case of composition of said resin compound (A). On the other hand, when the boiling point exceeds 200 \*\*, the reversible reaction re-added to polycarboxylate resin and/or polyphenol resin which the mono- vinyl ether compound generated by the pyrolysis of said resin compound (A) generated in the similar manner at the time of heat-treatment of a coat occurs, Since the activity energy-line irradiation part of a coat becomes development difficulty by an alkaline aqueous solution, it is not desirable.

[0016]These mono- vinyl ether compounds react to polycarboxylate resin or polyphenol resin at ordinary temperature -100 \*\* among a suitable catalyst, and said resin compound (A) is generated. Although this synthetic reaction advances also under a non-catalyst, a small amount of acid catalysts, a layer move catalyst, etc. can be used if needed. Not less than 50% of the addition rate of the mono- vinyl ether compound to the carboxyl group of polycarboxylate resin or the phenolic hydroxyl group of polyphenol resin is desirable, and is not less than 90% more preferably. When an addition rate is less than 50%, since the development-proof nature to the alkaline aqueous solution of the activity energy-line non-irradiation part of a coat becomes insufficient and a good pattern becomes is hard to be formed, it is not desirable. Since free acid serves as a decomposition catalyst when the thermal stability of the resin compound (A) obtained is taken into consideration, it is preferred to raise the addition rate of monovinyl ether to not less than 90%.

[0017]As said photo-oxide generating agent (B), diazonium salt, iodonium salt, A bromonium salt, chloronium salt, sulfonium salt, a seleno NIUMU salt, Pyrylium salt, thia pyrylium salt, pyridinium salt, Various cationic initiator [ , such as onium salt, such as a ferro SENIUMU salt, ]; Tris (trihalomethyl)-s-triazine. And halogenation compound [ , such as the derivative, ]; 2-nitrobenzyl ester [ of sulfonic acid ]; Imino sulfonate; 1-oxo 2-diazonaphthoquinone 4-sulfonate derivative; N-hydroxy imidesulfonate; — Tori (methane sulfonyloxy) benzene derivative; — screwsulfonyl diazomethane; — sulfonylcarbonyl alkanes; — sulfonylcarbonyl diazomethane; — a disulfon compound etc. are used. However, in the case of a poorly soluble microparticulate epoxy resin, it is usable to an organic solvent in the epoxy resin (C) to be used, but various cationic initiators. Since cationic polymerization is caused in the case of epoxy resins which do not contain an aromatic ring, such as cycloaliphatic epoxy resin, and development nature may be reduced, it is

not desirable. The generated hydrogen halide gasifies halogenation compounds, such as tris (trihalomethyl)-s-triazine and its derivative, at the time of the heat-treatment after an activity energy-line exposure, and since the development-proof nature of a non-irradiation part may be reduced, cautions are required. From such a thing. Nonvolatile sulfonic acid. 2-nitrobenzyl ester [ of sulfonic acid ]; which makes it generate. Imino sulfonate;. 1-oxo 2-diazonaphthoquinone 4-sulfonate derivative;. N-hydroxy imidesulfonate; — Tori (methane sulfonyloxy) benzene derivative; — screwsulfonyl diazomethane; — sulfonylcarbonyl alkanes; — sulfonylcarbonyl diazomethane; — a disulfon compound is preferred.

[0018]As that by which said photo-oxide generating agent (B) is marketed, For example, CYRACURE by a union carbide company. (Registered trademark) UVI-6950, UVI-6970, Optomer SP-150 by the Asahi electrification company, SP-151, SP-152, SP-170, SP-171, CI-2855 by Nippon Soda Co., Ltd., and Degussa AG Degacere KI. 85 Ferro SENIUMU salts, such as triarylsulfonium salts, such as B, and Ciba Specialty Chemicals IRGACURE 261, Unsubstituted or replaced aryldiazonium salt; s-triazine by Sanwa Chemical, Tris (trichloromethyl)-s-triazine and its derivatives, such as TTC-triazine, TFE-triazine, and the dust azine A; The benzoin tosylate by a green chemicals company, There are sulfonic acid generating agents, such as MBZ-101, PYR-100, SI-100, SI-101, SI-105, PI-105, NDI-105, NAI-101, NAI-105, NAI-106, PAI-101, and DS-101.

[0019]2 per said resin compound (A) 100 weight section - 40 weight section is suitable for the blending ratio of these photo-oxide generating agents (B). When less than a mentioned range, the acid generated by activity energy-line exposure decreases, and pattern formation becomes impossible. On the other hand, since sensitivity falls easily by the optical absorption of a compound itself [ these ] when more than a mentioned range, it is not desirable.

[0020]As said epoxy resin (C), the various epoxy resins, for example, the bisphenol A type epoxy resin, of publicly known common use, Bisphenol F type epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, A bromination bisphenol A type epoxy resin, a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin, A biphenol type epoxy resin, a BIKISHIRE Norian type epoxy resin, phenol novolak type epoxy resin, Cresol novolak type epoxy resin, bromination phenol novolak type epoxy resin, Glycidyl ether compounds, such as novolak type epoxy resin of bisphenol A, Terephthalic acid diglycidyl ester, diglycidyl hexahydrophthalate, Glycidyl ester compounds, such as dimer acid diglycidyl ester, Triglycidyl isocyanurate, N,N,N', and N'-tetraglycidyl ether meta xylenediamine, Although the epoxy compound of publicly known common use of glycidyl amine compounds, such as N,N,N' and N'-tetraglycidyl ether screw aminomethyl cyclohexane, N, and N-diglycidyl aniline, etc. is mentioned, Since a glycidyl amine compound adsorbs the acid by which it was generated from the photo-oxide generating agent by activity energy-line exposure, Adding so much is not preferred. These epoxy resins can be used combining independent or two kinds or more. It is preferred that a poorly soluble granular material epoxy resin is contained in organic solvents, such as triglycidyl isocyanurate and BIKISHIRE Norian diglycidyl ether, 20% of the weight or more in whole epoxy resins as a still more suitable mode. When there are few blending ratios of a granular material epoxy resin, development nature may be reduced by the viscosity and hydrophobicity of an epoxy resin. The optical cationic polymerization of an epoxy resin happens depending on the kind of said photo-oxide generating agent (B), and development nature may be reduced further.

[0021]As for the blending ratio of these epoxy resins (C), it is preferred from characteristic sides, such as



heat resistance after heat curing, electric insulation, and an adhesive property with copper foil, that it is 0.6–1.8 Eq to the acid derived from said resin compound (A).

[0022]As said organic solvent (D), ketone; toluene, such as methyl ethyl ketone and cyclohexanone, Aromatic hydrocarbon, such as xylene and tetramethyl benzene; Cellosolve, Methyl cellosolve, butyl cellosolve, carbitol, methylcarbitol, Butylcarbitol, propylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, Glycol ether, such as dipropylene glycol diethylether and tripropylene glycol monomethyl ether; Ethyl acetate, Butyl acetate, butyl lactate, a cellosolve acetate, butyl-cellosolve acetate, Carbitol acetate, butylcarbitol acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Aliphatic hydrocarbon, such as ester species; octane, such as dipropylene-glycol-monomethyl-ether acetate and propylene carbonate, and Deccan; the organic solvent of publicly known common use of petroleum solvents, such as petroleum ether, petroleum naphtha, and solvent naphtha, etc. can be used. These organic solvents can be used combining independent or two kinds or more.

[0023]The blending ratio of these organic solvents (D) has 10 per said resin compound (A) 100 used as a varnish ingredient weight section – 100 preferred weight section. When less than a mentioned range, a constituent carries out increased viscosity and suitable printing nature becomes difficult to get. On the other hand, since the void by a solvent, etc. occur and characteristics degradation is caused in the inside of a coat when a mentioned range is crossed, it is not desirable.

[0024]Although the photosensitive thermosetting resin composition of this invention is the purpose of raising the characteristics, such as the adhesion of a coat, hardness, and solder heat resistance, and the inorganic bulking agent of publicly known common use of barium sulfate, talc, silica, an aluminum oxide, etc. can be blended, Basic inorganic bulking agents, such as aluminium hydroxide, are not preferred in order to neutralize the acid by which it was generated by activity energy-line exposure. 100 or less weight sections per said epoxy resin (C)100 used as a varnish ingredient weight section are suitable for these inorganic bulking agents, and they are 5 – 50 weight sections preferably. When more than a mentioned range, it is not desirable in order to cause the fall of printing nature or sensitivity, and the fall of film strength.

[0025]The photosensitive thermosetting resin composition of this invention can blend the color pigment of publicly known common use, a coloring color, a thickener, a defoaming agent, a leveling agent, a coupling agent, etc. if needed. Rust-proofers, such as adenine, vinyltriazine, dicyandiamide, o-tolyl biguanide, and melamine, can be blended in order to prevent the circuit of a printed wired board, i.e., oxidation of copper foil. In order to promote disassembly of the resin compound (A) which has an acidolysis nature ester group at the time of heat curing, a heat acid generator, for example, Optomer CP-66 by Asahi Denka Kogyo K.K., CP-77, etc. may be added. Sensitizing dye, such as a phenothiazine system, an anthracene system, a coronene system, a benzanthracene system, a perylene system, a pyrene series, a merocyanine system, ketocoumarin, and a thioxan ton system, can be blended for the purpose of a sensitivity rise if needed.

[0026]The photosensitive thermosetting resin composition of this invention, The pH indicator discolored in acidic regions, for example, methyl bio-red, methyl yellow, A Methyl Orange, Methyl Red, a 2, 4-dinitrophenol, 2,6-dinitrophenol, thymol blue, sodium para diphenylaminoazobenzene sulfonate, a bromophenol blue, bromocresol green, etc. can also be added. When these are added, the color tone of a coat changes with the acid by which it was generated by activity energy-line exposure, the compatibility of an exposure position can check easily with the end board of an exposure process, and the advantage that inferior goods can be

easily distinguished before development is acquired.

[0027]The photosensitive thermosetting resin composition of the positive type of this invention, By drying about 5 to 40 minutes at about 60–120 \*\*, and irradiating with an activity energy line selectively through a photo mask etc., after applying by methods, such as screen printing and the roll coat method, on a substrate, A photo-oxide generating agent can react with an activity energy line, and only an exposure part can generate acid selectively. Next, by heat-treating 70–100 \*\* preferably at about 60–120 \*\* for 10 to 20 minutes for 5 to 30 minutes, the resin compound which has said acidolysis nature ester group selectively decomposes, and only the portion (exposure part) which acid generated becomes meltable to an alkaline aqueous solution. Subsequently, by developing negatives by an alkaline aqueous solution, only an exposure part is dissolved and removed and a pattern is formed. Then, by heat-treating about 15 to 120 minutes at about 140–180 \*\*, By the catalysis of the acid in which the photo-oxide generating agent which exists in a non-exposed area carries out a pyrolysis and which it produces by it. The acid which the resin compound which has an acidolysis nature ester group decomposed and generated, or the acid by which it was generated by the pyrolysis of acidolysis nature ester itself can carry out crosslinking reaction to an epoxy resin, and can form the pattern state coat which has heat resistance and electric insulation.

[0028]For example, when the photosensitive thermosetting resin composition of such a positive type is used for intermediate insulating layer production of a multilayer printed wiring board, By drying at about 60–120 \*\* for 5 to 40 minutes, and irradiating a buyer hole formation part with an activity energy line selectively, after applying to the printed wired board by which circuit formation was carried out by methods, such as screen printing and the roll coat method, A photo-oxide generating agent can react with an activity energy line, and only a buyer hole part can generate acid selectively. Next, by heat-treating at 70–100 \*\* preferably at about 60–120 \*\* for 10 to 20 minutes for 5 to 30 minutes, The resin compound which has said acidolysis nature ester group selectively decomposes only the portion which acid generated, and it becomes meltable to an alkaline aqueous solution, and is removed by the alkaline aqueous solution by a developing process, and the hole of a buyer hole is formed. When the hole of the target depth is not obtained in this one development, the hole of the buyer hole part of the predetermined depth is formed by repeating the exposure of the above-mentioned activity energy line, heat-treatment, and development. Then, by heat-treating at about 140–180 \*\* for 15 to 120 minutes, By the catalysis of the acid by which the photo-oxide generating agent which exists in a non-exposed area carries out a pyrolysis, and it is generated by it. The acid which the resin compound which has an acidolysis nature ester group decomposed and generated, or the acid by which it was generated by the pyrolysis of acidolysis nature ester itself can carry out crosslinking reaction to an epoxy resin, and can form the coat which has heat resistance and electric insulation. Then, the conductor circuit of a secondary layer eye is formed non-electrolytic copper plating and by carrying out electrolytic copper plating and etching after that using etching resist. Or the process order of copper-plating-etching heat cure is also employable conversely. By repeating these each process successively, the multilayer printed wiring board of a desired number of layers can be manufactured.

[0029]As an alkaline aqueous solution used for the development of said coat, although strong-alkali-water solutions, such as sodium hydroxide and a potassium hydrate, can be used, In the case of the polymer in which said resin compound (A) was derived from polycarboxylic acid, weak alkali solution, such as sodium carbonate, potassium carbonate, sodium phosphate, a sodium silicate, ammonia, and amines, can be used. As

a source of irradiation light of an activity energy line, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a xenon lamp, or a metal halide lamp is suitable. In addition, laser beams, an electron beam, X-rays, etc. can be used as an activity energy line for exposure.

[0030]

[Example]although an example and a comparative example are shown below and this invention is concretely explained to it, it comes out that this invention is not what is limited to the following example from the first. As long as there is no notice especially, a weight reference is in below altogether with a "part" and "%."

[0031]362.7 copies of propylene-glycol-monomethyl-ether acetate and 11.5 copies of azobisisobutyronitriles were put into synthetic example 1 thermometer, the stirrer, the dropping funnel, and the flask provided with the reflux condenser, and it heated at 75 \*\*. There, 72.0 copies of acrylic acid and the mixed solution of 215.7 copies of methyl methacrylate were dropped over 3 hours. Then, it agitated for further 4 hours and the resin solution was obtained. Weight average molecular weight was 16,000 and the acid value of the obtained copolymerization resin was 193 mgKOH/g. 150 copies of vinyl isobutyl ether was added after cooling to ordinary temperature, and this resin solution was made to react at 50 \*\* for 50 hours. By measurement of acid value, what isobutylvinyl ether added to 95% of the carboxyl groups of the above-mentioned resin was checked. In this reaction solution, the fraction device removed extant unreacted isobutylvinyl ether, and the resin solution was obtained. This resin solution is called A-1 varnish.

[0032]136.7 copies of carbitol acetate and 210.0 copies of phenol novolak resin (BRG-558 by Showa High Polymer Co., Ltd.) were put into synthetic example 2 thermometer, the stirrer, the dropping funnel, and the flask provided with the reflux condenser, and it heated and dissolved at 90 \*\*. What vinyl isobutyl ether added to 93% of the phenolic hydroxyl groups of the above-mentioned resin was checked by measurement of acid value by adding 400 copies of vinyl isobutyl ether after cooling to 60 \*\*, and making this resin solution react at 60 \*\* for 80 hours. The fraction device removed the unreacted vinyl isobutyl ether which remains in this reaction solution, and the resin solution was obtained. This resin solution is called A-2 varnish.

[0033]100.0 copies of methyl isobutyl ketone, 168.7 copies of carbitol acetate, and 240.0 copies of cresol novolak resin (CRG-951 by Showa High Polymer Co., Ltd.) were put into synthetic example 3 thermometer, the stirrer, the dropping funnel, and the flask provided with the reflux condenser, and it heated and dissolved at 90 \*\*. The carboxyl group content cresol resin solution was obtained by adding 80 copies of succinic anhydrides, and 5.0 copies of triphenyl phosphine after cooling to ordinary temperature, and making this resin solution react at 80 \*\* for 10 hours. What vinyl isobutyl ether added to 93% of the carboxyl groups of the above-mentioned resin was checked by measurement of acid value by adding 400 copies of vinyl isobutyl ether after cooling to 60 \*\*, and making this resin solution react at 60 \*\* for 72 hours. The fraction device removed methyl isobutyl ketone of the unreacted vinyl isobutyl ether and the solvent which remain in this reaction solution, and the resin solution was obtained. This resin solution is called A-3 varnish.

[0034]The Epiclone N-695 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make and weight per epoxy equivalent =220) 220 copy of example of comparison composition 1 cresol novolak type epoxy resin was put into the 4 mouth flask to which the agitator and the reflux condenser were attached, and the heating and dissolving of 214 copies of carbitol acetate were added and carried out. Next, 2.0 copies of dimethylbenzylamines were added as a reaction catalyst with 0.1 copy of hydroquinone as polymerization inhibitor. This mixture is heated at 95-105

\*\*, and 72 copies of acrylic acid were dropped gradually, and was made to react for 16 hours. Cooled this resultant to 80–90 \*\*, added 106 copies of tetrahydrophthalic anhydrides, and it was made to react for 8 hours, and took out after cooling. Thus, the photosensitive prepolymer having the ethylene nature unsaturated bond and carboxyl group which were obtained was acid value 100 mgKOH/g of 65% of the nonvolatile matter, and the solid. Hereafter, this resin solution is called B varnish.

[0035]The combination ingredient of the following which used A-1 varnish obtained in the example 1 of the example 1 aforementioned composition was kneaded by 3 roll mills, and the photosensitive thermosetting resin composition was obtained.

A-1 varnish 65 copies Epicoat YX-4000 24 copies (epoxy resin made from Oil recovery Shell Epoxy)  
ADEKAOPUTOMA SP-152 Four copies (photo-oxide generating agent by Asahi Denka Kogyo K.K.)  
Phthalocyanine Green One copy Defoaming agent One copy Pulverizing silica One copy Dipropylene glycol monomethyl ether Four copy ----- sum total 100 copies

[0036]The combination ingredient of the following which used A-1 varnish obtained in the example 1 of the example 2 aforementioned composition was kneaded by 3 roll mills, and the photosensitive thermosetting resin composition was obtained.

A-1 varnish 58 copies Epicoat YX-4000 20 copies ADEKAOPUTOMA SP-152 Three copies Phthalocyanine Green 0.5 copy Defoaming agent 0.5 copy Pulverizing silica One copy Barium sulfate 15 copies Dipropylene glycol monomethyl ether Two copies . ----- sum total 100

copies[0037]The combination ingredient of the following which used A-1 varnish obtained in the example 1 of the example 3 aforementioned composition was kneaded by 3 roll mills, and the photosensitive thermosetting resin composition was obtained.

A-1 varnish 65 copies Epicoat YX-4000 24 copies PAI-101 Four copies (photo-oxide generating agent made from Green Chemicals)

Phthalocyanine Green One copy Defoaming agent One copy Pulverizing silica One copy Dipropylene glycol monomethyl ether Four copy ----- sum total 100 copies

[0038]The combination ingredient of the following which used A-2 varnish obtained in the example 2 of example 4 composition was milled in 3 roll mills, and the photosensitive thermosetting resin composition was obtained.

A-2 varnish 100 copies Phthalocyanine Green . Copy [ 0.6 ] Dicyandiamide 0.5 Copy ADEKAOPUTOMA . SP-152 Six copies Silicone series defoaming agent One copy Barium sulfate 20 copies TEPIG-H (epoxy resin by Nissan Chemical Industries, Ltd.) 40 copies Pulverizing silica One copy

Diethylene-glycol-monomethyl-ether acetate Ten copies . ----- sum total 179.1 copies

[0039]The combination ingredient of the following which used A-3 varnish obtained in the example 3 of example 5 composition was milled in 3 roll mills, and the photosensitive thermosetting resin composition was obtained.

A-3 varnish 100 copies Phthalocyanine Green . Copy [ 0.6 ] Dicyandiamide 0.5 Copy ADEKAOPUTOMA . SP-152 Six copies Silicone series defoaming agent One copy Barium sulfate 30 copies 25 copies of TEPIG-H Epicoat YX-4000 Ten copies Pulverizing silica One copy Diethylene-glycol-monomethyl-ether acetate Ten copies . ----- sum total 184.1 copies

[0040]The combination ingredient of the following which used B varnish obtained in the example 1 of the comparative example 1 aforementioned comparison composition was kneaded by 3 roll mills, and the photosensitive

thermosetting resin composition was obtained.

B varnish 60 copies Dipentaerythritol pentaacrylate Four copies IRGACURE 907 Four copies (Ciba Specialty Chemicals photopolymerization initiator)

2,4-diethylthio xanthone One copy Phthalocyanine Green One copy Carbitol Eight copies of five-copy TEPIC(s) (epoxy resin by Nissan Chemical Industries, Ltd.)

Defoaming agent One copy Pulverizing silica One copy Barium sulfate 15 copy -----

----- sum total 100 copies[0041]Each photosensitive thermosetting resin composition of the optical characteristic aforementioned example 1 in a Quality assessment:(1) thick film and the comparative example 1 was applied by thickness (25 micrometers, 50 micrometers, or 100 micrometers) by the applicator on the copper foil board, and was dried for 20 minutes at 80 \*\*, and the tack-free coat was formed. Thus, the positive film was applied to the substrate of acquired Example 1, the negative film was applied to the substrate of the comparative example 1, and the resist pattern was exposed by light exposure 250 mJ/cm<sup>2</sup> and 500 mJ/cm<sup>2</sup>, respectively. In the case of Example 1, after exposure, the exposure back was performed at 90 \*\*, in the case of the comparative example 1, 1wt%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution performed development for 120 seconds after 30-minute heating, and the existence of image formation was evaluated. The judging standard is as follows.

O : that in which the thing x:picture in which the picture was formed was not formed [0042]The above-mentioned test result is shown in Table 1.

[Table 1]

| 露 光 量<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 実 施 例 1     |     |       | 比 較 例 1     |     |       |
|--------------------------------|-------------|-----|-------|-------------|-----|-------|
|                                | 膜 厚 ( μ m ) |     |       | 膜 厚 ( μ m ) |     |       |
|                                | 2 5         | 5 0 | 1 0 0 | 2 5         | 5 0 | 1 0 0 |
| 2 5 0                          | ○           | ○   | ○     | ○           | ○   | ×     |
| 5 0 0                          | ○           | ○   | ○     | ○           | ○   | ○     |

If the photosensitive thermosetting resin composition of this invention is used as shown in Table 1, it turns out also with a small light exposure that resist pattern formation of a thick film is possible.

[0043](2) Each photosensitive thermosetting resin composition of the solder heat-resistant aforementioned examples 1-5 and the comparative example 1 was completely applied by about 20-micrometer thickness by screen-stencil on the copper foil board by which pattern formation was carried out, and was dried for 20 minutes at 80 \*\*, and the tack-free coat was formed. Thus, the positive film was applied to the substrate of acquired Examples 1-5, the negative film was applied to the substrate of the comparative example 1, and it exposed on condition of light exposure 300 mJ/cm<sup>2</sup>. Subsequently, in the case of Examples 1-5, after exposure, the exposure back was performed at 90 \*\*, in the case of the comparative example 1, negatives were developed in 1wt%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution after 30-minute heating, and the resist pattern was formed. At 150 \*\*, this substrate was heated for 60 minutes, and was hardened, and the evaluation substrate was produced. After the evaluation substrate which applied rosin system flux was immersed in the solder tub beforehand set as 260 \*\* for 30 seconds and isopropyl alcohol washed flux, bulging, peeling, and discoloration of the resist layer by viewing were evaluated. The judging standard is as follows.

O : -- thing O: to which change is not accepted at all -- bulging of the thing \*\*:regist layer which carried out small change merely, and peeling -- bulging of 20% or less of thing x:regist layer, and peeling -- not less than 20% of thing [0044](3) It replaced with the insulating property copper foil board, and using the Cush type electrode B coupon of IPC B-25, the evaluation substrate was produced on the same conditions as the above, the bias voltage of DC500V was impressed to this Cush type electrode, and the insulation resistance value was measured.

[0045] Said test result is shown in Table 2.

[Table 2]

| 特 性                             | 実 施 例 |      |      |      |      | 比較例 1 |
|---------------------------------|-------|------|------|------|------|-------|
|                                 | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    |       |
| はんだ耐熱性                          | ○     | ◎    | ○    | ◎    | ◎    | ◎     |
| 絶縁抵抗<br>$\times 10^{13} \Omega$ | 18.0  | 12.5 | 19.0 | 56.0 | 48.3 | 9.0   |

As shown in Table 2, the resin insulating pattern of the positive type excellent in solder heat resistance or an insulating property can be formed by using the photosensitive thermosetting resin composition of this invention.

[0046]

[Effect of the Invention] As mentioned above, by using the photosensitive thermosetting resin composition of the positive type of this invention, it excels in the optical characteristic in the time of a thick film, and the resist film which has heat resistance and electric insulation is formed after heat curing. Therefore, according to the formation method of the resin insulating pattern of this invention using such photosensitivity and a thermosetting resin composition. By low cost, the positive type resin insulating pattern of the high resolution which was stabilized in the predetermined pattern in the hole of the buyer hole, etc., could form efficiently, and was excellent in various characteristics, such as heat resistance, electric insulation, and adhesion, can be formed with sufficient productivity, and can be used in favor of manufacture of a printed wired board. Since it excels in the optical characteristic in a thick film, it is available also as a layer insulation material of a build up construction method. Since the resin which blocked the carbo KIRUSHI group and/or the phenolic hydroxyl group is used, one liquefaction of a constituent is possible and it excels also in workability.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-286535

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 59/40

C 0 8 G 59/40

C 0 8 K 5/00

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 33/02

C 0 8 L 33/02

61/14

61/14

63/00

63/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-212020

(22) 出願日 平成10年(1998) 7 月13日

(31) 優先権主張番号 特願平10-36628

(32) 優先日 平10(1998) 2 月 3 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目 7 番 1 号

(72) 発明者 十二 美弥子

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72) 発明者 佐々木 正樹

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72) 発明者 斎藤 照夫

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太

陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(74) 代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(54) 【発明の名称】 感光性・熱硬化性樹脂組成物及びそれを用いた樹脂絶縁パターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 バイヤホールの穴など、所定のパターンを安定してかつ効率良く形成でき、耐熱性、電気絶縁性等の諸特性に優れた硬化塗膜が得られるポジ型の感光性・熱硬化性樹脂組成物及び樹脂絶縁パターン形成方法を提供する。

【解決手段】 組成物は、(A) 酸分解性エステル基を有する重量平均分子量 500～40,000 の樹脂化合物、(B) 活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物、(C) エポキシ樹脂、及び (D) 有機溶剤を含有する。この組成物を基材上に塗布し、活性エネルギー線を選択的に照射し、露光部の前記酸を発生する化合物 (B) を分解させて酸を発生させ、次いで約 60～120℃で加熱し、露光部に存在する前記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物 (A) を分解させてその部分の塗膜をアルカリ水溶液に可溶性とする。現像して露光部を除去した後、約 140～180℃で加熱して非露光部の塗膜を硬化させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 酸分解性エステル基を有する重量平均分子量 500～40,000 の樹脂化合物、(B) 活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物、

(C) エポキシ樹脂、及び (D) 有機溶剤を含有することを特徴とするポジ型の感光性・熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記樹脂化合物 (A) が、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有し、固形分酸価が 60～600 mg KOH/g であり、かつ、重量平均分子量が 500～40,000 であるアルカリ可溶性樹脂に、モノビニルエーテル化合物を反応せしめて得られる樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 前記アルカリ可溶性樹脂が、アクリル酸及び／又はメタクリル酸 8～40 重量%と他の単量体との共重合樹脂であり、固形分酸価が 60～300 mg KOH/g であり、かつ、重量平均分子量が 1,000～40,000 であることを特徴とする請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 前記アルカリ可溶性樹脂が、フェノールノボラック樹脂及び／又はクレゾールノボラック樹脂であり、固形分酸価が 200～600 mg KOH/g であり、かつ、重量平均分子量が 500～20,000 であることを特徴とする請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 5】 前記モノビニルエーテル化合物が、沸点が 30～200℃のモノビニルエーテルであることを特徴とする請求項 2 乃至 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】 前記エポキシ樹脂 (C) 中に、有機溶剤に難溶性である粉体エポキシ樹脂を 20 重量%以上含むことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】 前記請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の感光性・熱硬化性樹脂組成物を基材上に塗布する工程、該塗布層を加熱処理してタックフリーの塗膜を形成する工程、該組成物の塗膜に活性エネルギー線を選択的に照射し、露光部の前記酸を発生する化合物 (B) を分解させて酸を発生させる露光工程、該露光工程後の塗膜を約 60～120℃で加熱し、露光部に存在する前記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物 (A) を分解させてその部分の塗膜をアルカリ水溶液に可溶性とする加熱工程、該加熱工程後にアルカリ水溶液により現像して塗膜の露光部を除去する工程、及びパターン形成後の塗膜を約 140～180℃で加熱して、前記酸を発生する化合物 (B) の熱分解及び前記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物 (A) の熱分解によって生じた酸と前記エポキシ樹脂 (C) の架橋反応を生起させ、非露光部の塗膜を硬化させる工程を含むことを特徴とする樹脂絶縁パターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種樹脂接着層、プリント配線板のソルダーレジストなどとして、特に多層プリント配線板の製造において用いられる中間絶縁層として有用なポジ型の耐熱性、電気絶縁性に優れた感光性・熱硬化性樹脂組成物に関する。本発明はまた、このような感光性・熱硬化性樹脂組成物を用いた樹脂絶縁パターンの形成方法にも関する。

## 【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】最近の半導体部品の急速な進歩により、電子機器は小型軽量化、高性能化、多機能化の傾向にあり、これらに追従してプリント配線板の高密度化が進みつつある。これらの高密度プリント配線板に対応して、多層プリント配線板の需要が増えてきた。さらに、これに対応して、新しい多層プリント配線板の製造方法が提唱されている。従来の多層プリント配線板の製造方法は、回路形成された内層板の面に、ガラスクロスなどの基材に樹脂ワニスを含浸させて乾燥処理した半硬化のシート状プリプレグを重ね、さらに銅箔あるいは外層用銅張り積層板等を順に積み重ねていき、多層成形プレスにより加熱・加圧して硬化させ多層プリント配線板を製造する方法である。しかしながら、層間の導通を取るバイヤホールを形成するため、ドリルで穴を開ける必要があり、工程的に時間がかかるという問題と、プリプレグの厚みやドリルで開けられる穴径から高密度化に限界がある。

【0003】このような問題に対処するため、ネガ型の液状ソルダーレジストインキ組成物を中間絶縁層に用いた多層化技術（ビルドアップ工法）が提唱されている。しかしながら、光硬化系のネガ型であるため、中間絶縁層として必要な膜厚の塗膜を 1 回の露光で光硬化できない。そのため、組成物の塗布、乾燥、露光、現像という工程を数回繰り返す、必要な膜厚を確保しなければならないという問題がある。また、この時、場合によっては絶縁層中のレベリング剤等の添加剤が層間剥離を引き起こすという問題も発生する。さらに、重ね印刷、露光、現像することにより、バイヤホールの形状が安定しないという問題も発生する。

【0004】本発明は、前記したような従来技術の問題を解決すべくなされたものであり、その目的は、ポジ型の感光性・熱硬化性樹脂組成物にすることによって、厚膜の塗膜を一括して塗布・乾燥した後、露光・現像のみを繰り返すことにより、上記のような重ね印刷による層間剥離を引き起こすという問題がなく、安定したバイヤホールの穴を効率よく形成できると共に、耐熱性、電気絶縁性等の諸特性に優れた硬化塗膜が得られる感光性・熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。さらに本発明の目的は、バイヤホールの穴など、所定のパターンを安定してかつ効率良く形成でき、また耐熱性、電気絶縁性、密着性等の諸特性に優れた高解像度のポジ型樹脂絶縁パターンを低コストで生産性良く形成できる方法を提



供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明によれば、(A) 酸分解性エステル基を有する重量平均分子量500～40,000の樹脂化合物、

(B) 活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物、(C) エポキシ樹脂、及び(D) 有機溶剤を含有することを特徴とするポジ型の感光性・熱硬化性樹脂組成物が提供される。

#### 【0006】好適な態様においては、前記樹脂化合物

(A) としては、カルボキシ基及び／又はフェノール性水酸基を有し、固形分酸価が60～600mg KOH/gであり、かつ重量平均分子量が500～40,000であるアルカリ可溶性樹脂に、モノビニルエーテル化合物を反応せしめて得られる樹脂が用いられる。上記アルカリ可溶性樹脂としては、一つの好適な態様においては、固形分酸価が60～300mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が1,000～40,000であるアクリル酸及び／又はメタクリル酸（以下、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの混合物を総称して（メタ）アクリル酸という）8～40重量%と他の単量体との共重合樹脂が用いられる。また、他の好適な態様においては、固形分酸価が200～600mg KOH/g、重量平均分子量が500～20,000のフェノールノボラック樹脂及び／又はクレゾールノボラック樹脂が用いられる。さらに、上記モノビニルエーテル化合物としては、沸点が30～200℃のモノビニルエーテルが好ましい。また、前記エポキシ樹脂(C)としては、全エポキシ樹脂中に、有機溶剤に難溶性である粉体エポキシ樹脂を20重量%以上含むことが好ましい。

【0007】さらに本発明によれば、前記した感光性・熱硬化性樹脂組成物を用いたポジ型の樹脂絶縁パターン形成方法も提供され、その方法は、前記感光性・熱硬化性樹脂組成物を基材上に塗布する工程、該塗布層を加熱処理してタックフリーの塗膜を形成する工程、該組成物の塗膜に活性エネルギー線を選択的に照射し、露光部の前記酸を発生する化合物(B)を分解させて酸を発生させる露光工程、該露光工程後の塗膜を約60～120℃で加熱し、露光部に存在する前記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物(A)を分解させてその部分の塗膜をアルカリ水溶液に可溶性とする加熱工程、該加熱工程後にアルカリ水溶液により現像して塗膜の露光部を除去する工程、及びパターン形成後の塗膜を約140～180℃で加熱して、前記酸を発生する化合物(B)の熱分解及び前記酸分解性エステル基を有する重合体(A)の熱分解によって生じた酸と前記エポキシ樹脂(C)の架橋反応を生起させ、非露光部の塗膜を硬化させる工程を含むことを特徴としている。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明に係る感光性・熱硬化性樹

脂組成物は、(A) 酸分解性エステル基を有する重量平均分子量500～40,000の樹脂化合物と、(B) 活性エネルギー線の照射により酸を発生する化合物（以下、光酸発生剤という）と、(C) エポキシ樹脂とを組み合わせ含有していることを特徴としており、塗膜の活性エネルギー線照射部分に存在する光酸発生剤(B)を分解させて酸を発生させる露光工程と、発生した酸の触媒作用による上記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物(A)の熱分解を生起させる加熱工程との組合せにより、塗膜の活性エネルギー線照射部分をアルカリ水溶液に可溶化させ、その後のアルカリ水溶液による現像によりパターン形成可能とすると共に、上記組合せにさらにエポキシ樹脂の硬化反応を生起する後加熱硬化（ポストキュア）工程を巧みに組み合わせることによって、耐熱性や電気絶縁性、密着性等に優れる樹脂絶縁パターンを形成できるようにしたものである。

【0009】本発明の感光性・熱硬化性樹脂組成物の各工程における反応挙動についてさらに詳しく説明すると、まず、前記感光性・熱硬化性樹脂組成物を基板上に塗布した後、例えば約60～120℃で5～40分程度乾燥すると、有機溶剤が揮発し、タックフリーの塗膜が形成され、接触露光が可能となる。形成された塗膜は、前記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物(A)が遊離酸を含有するものではないため、アルカリ水溶液に対して不溶性のものになる。その後、活性エネルギー線を選択的に照射することにより、露光部においては活性エネルギー線により光酸発生剤が反応し、露光部のみ選択的に酸を発生させることができる。次に、約60～120℃で5～30分程度、好ましくは約70～100℃で10～20分程度、加熱処理することにより、上記酸の触媒作用により、露光部（酸の発生した部分）のみ選択的に前記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物(A)が熱分解し、遊離酸を有し、アルカリ水溶液に対して可溶性の樹脂化合物に変換する。従って、露光部はアルカリ水溶液による現像によって容易に溶解、除去され、パターンが形成される。その後、約140～180℃で15～120分程度、加熱処理することにより、非露光部の塗膜中に存在する光酸発生剤が熱分解し、それによって発生する酸の触媒作用により酸分解性エステル基を有する樹脂化合物が分解して発生した酸、又は酸分解性エステル自体の熱分解により発生した酸（例えば、ポリカルボン酸樹脂）が、エポキシ樹脂と架橋反応し、耐熱性、電気絶縁性を有するパターン状樹脂絶縁膜を形成することが出来る。

【0010】前記酸分解性エステル基を有する重量平均分子量500～40,000の樹脂化合物(A)としては、フェノールノボラック樹脂やビニルフェノールの重合体から誘導される $\alpha$ -ブトキシカルボニルエステル基を持つ重合体、（メタ）アクリル酸- $\alpha$ -ブチルエステルの共重合体、カルボキシ基及び／又はフェノール性

水酸基を有する樹脂にモノビニルエーテルを付加した樹脂などがある。好適には、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有し、固形分酸価が60～600mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が500～40,000のアルカリ可溶性樹脂に、モノビニルエーテル化合物を反応せしめて得られる樹脂が用いられる。この樹脂は、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基がモノビニルエーテル化合物でブロックされたものであり、皮膜形成後、活性エネルギー線照射及び加熱によって分解すると、遊離のカルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を側鎖に有し、アルカリ水溶液に可溶な樹脂に戻る。上記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物(A)の重量平均分子量が500未満の場合、塗膜の強度が低下し、また、熱硬化後の特性が低下するので好ましくない。一方、重量平均分子量が40,000を越えた場合、アルカリ水溶液による現象が困難になるので好ましくない。

【0011】上記アルカリ可溶性樹脂としては、一つ的好適な態様においては、(メタ)アクリル酸8～40重量%と他の単量体との共重合樹脂が用いられる。他の単量体としては、スチレン、クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルフェノール；置換基としてメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、カプリル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、イソボロニル、メトキシエチル、ブトキシエチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル等の置換基を有するアクリレート、メタクリレート又はフマレート；ポリエチレングリコールのモノアクリレートもしくはモノメタクリレート、又はポリプロピレングリコールのモノアクリレート、モノメタクリレート；酢酸ビニル、酪酸ビニル又は安息香酸ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；アクリロニトリル等が挙げられる。

【0012】これら樹脂化合物(A)の出発材料の上記共重合樹脂の重量平均分子量が1,000未満の場合、合成時の分子量のコントロールが難しく、また、誘導される樹脂化合物(A)の塗膜の強度が低下し、さらに、熱硬化後の特性が低下するので好ましくない。一方、重量平均分子量が40,000を越えた場合、アルカリ水溶液による現象が困難になるので好ましくない。さらに、これら樹脂化合物(A)の出発材料の前記共重合樹脂の酸価が60mg KOH/g未満の場合、活性エネルギー線照射及び加熱によって上記重合体から分解、生成するポリカルボン酸樹脂の酸価が低い場合、塗膜の活性エネルギー線照射部はアルカリ水溶液による現象が困難になり、一方、酸価が300mg KOH/gを越えた場合、共重合樹脂の粘度が高くなり、合成が困難になる。また、立体障害の影響により共重合樹脂に対するモノビ

ニルエーテルの付加率が上がらないという問題が発生し、好ましくない。

【0013】また、前記アルカリ可溶性樹脂の他の好適な例としては、ビニルフェノールの重合体やフェノール樹脂やアルキルフェノール樹脂などが挙げられるが、フェノールノボラック樹脂及び／又はクレゾールノボラック樹脂が好ましい。さらに、フェノール樹脂に部分的にジカルボン酸無水物を付加した樹脂などが使用できる。これら樹脂化合物(A)の出発材料のポリフェノール樹脂の重量平均分子量が500未満の場合、誘導される樹脂化合物(A)の塗膜の強度が低下し、また、熱硬化後の特性が低下するので好ましくない。一方、重量平均分子量が20,000を越えた場合、アルカリ水溶液による現象が困難になるので好ましくない。

【0014】さらに、これら樹脂化合物(A)の出発材料の上記フェノールノボラック樹脂及び／又はクレゾールノボラック樹脂の酸価が200mg KOH/g未満の場合、活性エネルギー線照射及び加熱によって上記重合体から分解、生成するポリフェノール樹脂の酸価が低いため、塗膜の活性エネルギー線照射部はアルカリ水溶液による現象が困難になり、一方、酸価が600mg KOH/gを越えた場合、ポリフェノール樹脂の粘度が高くなり、立体障害の影響によりポリフェノール樹脂に対するモノビニルエーテルの付加率が上がりにくく、また、熱硬化時においても、立体障害により未反応のフェノール性水酸基が残り、電気特性等を低下させるという問題が発生し、好ましくない。

【0015】前記モノビニルエーテル化合物としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニル-*n*-プロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニル-*n*-ブチルエーテル、ビニル-*t*-ブチルエーテル、ビニル-*n*-アミルエーテル、ビニルイソアミルエーテル、ビニル-*n*-オクタデシルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルビニルエーテルなどが挙げられるが、沸点が30～200℃のモノビニルエーテル化合物が好ましい。モノビニルエーテル化合物の沸点が30℃未満の場合、前記樹脂化合物(A)の合成の際にポリカルボン酸樹脂及び／又はポリフェノール樹脂に付加し難くなる。一方、沸点が200℃を越えた場合、塗膜の加熱処理時、前記樹脂化合物(A)の熱分解によって生成したモノビニルエーテル化合物が同様に生成したポリカルボン酸樹脂及び／又はポリフェノール樹脂に再付加する可逆反応が起こり、塗膜の活性エネルギー線照射部がアルカリ水溶液で現象困難になるため、好ましくない。

【0016】これらのモノビニルエーテル化合物は、適当な触媒中、常温～100℃でポリカルボン酸樹脂又はポリフェノール樹脂と反応し、前記樹脂化合物(A)が生成される。この合成反応は無触媒下でも進行するが、

必要に応じて、微量の酸触媒や層間移動触媒等を用いることができる。ポリカルボン酸樹脂のカルボキシル基又はポリフェノール樹脂のフェノール性水酸基に対するモノビニルエーテル化合物の付加率は50%以上が好ましく、より好ましくは90%以上である。付加率が50%未満の場合、塗膜の活性エネルギー線非照射部のアルカリ水溶液に対する耐現像性が不十分となり、良好なパターンが形成され難くなるため好ましくない。さらに、得られる樹脂化合物(A)の熱安定性を考慮した場合、遊離酸が分解触媒となるため、モノビニルエーテルの付加率を90%以上に上げることが好ましい。

【0017】前記光酸発生剤(B)としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、プロモニウム塩、クロロニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、ピリジニウム塩、フェロセニウム塩等のオニウム塩などの各種カチオン重合開始剤；トリス(トリハロメチル)-s-トリアジン及びその誘導体等のハロゲン化化合物；スルホン酸の2-ニトロベンジルエステル；イミノスルホナート；1-オキソ-2-ジアゾナフトキノン-4-スルホナート誘導体；N-ヒドロキシイミド=スルホナート；トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン誘導体；ビススルホニルジアゾメタン類；スルホニルカルボニルアルカン類；スルホニルカルボニルジアゾメタン類；ジスルホン化合物等が用いられる。但し、各種カチオン重合開始剤は、使用するエポキシ樹脂(C)が有機溶剤に難溶性の微粒状エポキシ樹脂の場合には使用可能ではあるが、脂環式エポキシ樹脂など、芳香環を含まないエポキシ樹脂の場合には、カチオン重合を引き起こし、現像性を低下させることがあるので好ましくない。また、トリス(トリハロメチル)-s-トリアジン及びその誘導体等のハロゲン化化合物は、発生したハロゲン化水素が活性エネルギー線照射後の加熱処理時にガス化し、非照射部の耐現像性を低下させることがあるので注意を要する。このようなことから、不揮発性のスルホン酸を発生させるスルホン酸の2-ニトロベンジルエステル；イミノスルホナート；1-オキソ-2-ジアゾナフトキノン-4-スルホナート誘導体；N-ヒドロキシイミド=スルホナート；トリ(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン誘導体；ビススルホニルジアゾメタン類；スルホニルカルボニルアルカン類；スルホニルカルボニルジアゾメタン類；ジスルホン化合物が好ましい。

【0018】前記光酸発生剤(B)の市販されているものとしては、例えばユニオン・カーバイド社製のCYRACURE(登録商標)UVI-6950、UVI-6970、旭電化社製のオプトマーSP-150、SP-151、SP-152、SP-170、SP-171、日本曹達社製のCI-2855、デグサ社製のDegacere KI 85 Bなどのトリアリールスルホニウム塩や、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイ

ルガキュア261などのフェロセニウム塩、非置換又は置換されたアリールジアゾニウム塩；三和ケミカル社製のs-トリアジン、TTC-トリアジン、TFE-トリアジン、チリアジンAなどのトリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン及びその誘導体；みどり化学社製のベンゾイントシレート、MBZ-101、PYR-100、SI-100、SI-101、SI-105、PI-105、NDI-105、NAI-101、NAI-105、NAI-106、PAI-101、DS-101などのスルホン酸発生剤がある。

【0019】これら光酸発生剤(B)の配合割合は、前記樹脂化合物(A)100重量部当たり、2~40重量部が適当である。上記範囲より少ない場合、活性エネルギー線照射により生成する酸が少なくなり、パターン形成ができなくなる。一方、上記範囲より多い場合、これらの化合物自身の光吸収により感度が低下し易くなるので好ましくない。

【0020】前記エポキシ樹脂(C)としては、公知慣用の各種エポキシ樹脂、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ピキシレノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル化合物、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル化合物、トリグリシジルイソシアヌレート、N, N, N', N'-テトラグリシジルメタキシレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン、N, N-ジグリシジリアニリンなどのグリシジリアミン化合物などの公知慣用のエポキシ化合物が挙げられるが、グリシジリアミン化合物は、活性エネルギー線照射により光酸発生剤から発生した酸を吸着するので、多量に添加することは好ましくない。これらのエポキシ樹脂は、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。さらに好適な態様としては、トリグリシジルイソシアヌレートやピキシレノールジグリシジルエーテルなどの有機溶剤に難溶性の粉体エポキシ樹脂が、全エポキシ樹脂中に20重量%以上含まれることが好ましい。粉体エポキシ樹脂の配合割合が少ない場合、エポキシ樹脂の粘性や疎水性により現像性を低下させる場合がある。また、前記光酸発生剤(B)の種類によっては、エポキシ樹脂の光カチオン重合が起こり、現像性をさらに低下させる場合がある。

【0021】これらのエポキシ樹脂(C)の配合割合は、前記樹脂化合物(A)から誘導される酸に対して、

0.6~1.8当量であることが、熱硬化後の耐熱性、電気絶縁性、銅箔との接着性などの特性面から好ましい。

【0022】前記有機溶剤(D)としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルピトール、メチルカルピトール、ブチルカルピトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸プロピレン等のエステル類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などの公知慣用の有機溶剤が使用できる。これらの有機溶剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0023】これら有機溶剤(D)の配合割合は、ワニス成分となる前記樹脂化合物(A)100重量部当り、10~100重量部が好ましい。上記範囲よりも少ない場合、組成物が高粘度化し、適切な印刷性が得難くなる。一方、上記範囲を越えた場合、塗膜内部に溶剤によるボイド等が発生し、特性低下を引き起こすので好ましくない。

【0024】本発明の感光性・熱硬化性樹脂組成物は、塗膜の密着性、硬度、はんだ耐熱性等の特性を上げる目的で、硫酸バリウム、タルク、シリカ、酸化アルミニウムなどの公知慣用の無機充填剤を配合できるが、水酸化アルミニウムなどの塩基性無機充填剤は、活性エネルギー線照射により発生した酸を中和するため好ましくない。これらの無機充填剤は、ワニス成分となる前記エポキシ樹脂(C)100重量部当り、100重量部以下が適当であり、好ましくは5~50重量部である。上記範囲より多い場合、印刷性や感度の低下、塗膜強度の低下を起こすため好ましくない。

【0025】さらに、本発明の感光性・熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、公知慣用の着色顔料、着色染料、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤等を配合できる。また、プリント配線板の回路、即ち銅箔の酸化を防止する目的で、アデニン、ビニルトリアジン、ジシアンジアミド、o-トリルビグアニド、メラミン等の防錆剤が配合できる。さらに、熱硬化時に酸分解性エステル基を有する樹脂化合物(A)の分解を促進させるため、熱酸発生剤、例えば、旭電化工業社製のオプトマーCP-66、CP-77などを添加してもよい。

また、感度アップの目的で、必要に応じて、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、ピレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系、チオキサントン系などの増感色素を配合できる。

【0026】さらに、本発明の感光性・熱硬化性樹脂組成物は、酸性領域で変色するpH指示薬、例えば、メチルバイオレット、メチルエロー、メチルオレンジ、メチルレッド、2,4-ジニトロフェノール、2,6-ジニトロフェノール、チモールブルー、トロペオリンOO、ブロモフェノールブルー、プロモクレゾールグリーンなどを添加することもできる。これらを添加した場合、活性エネルギー線照射により発生した酸により塗膜の色調が変わり、露光位置の整合性が露光工程終了基板で容易に確認でき、現像前に不良品の判別が容易に行えるという利点が得られる。

【0027】本発明のポジ型の感光性・熱硬化性樹脂組成物は、基材上にスクリーン印刷法、ロールコート法等の方法により塗布した後、約60~120℃で5~40分程度乾燥し、フォトマスク等を通して活性エネルギー線を選択的に照射することにより、活性エネルギー線により光酸発生剤が反応し、露光部のみ選択的に酸を発生させることができる。次に、約60~120℃で5~30分、好ましくは、70~100℃10~20分、加熱処理することにより、酸の発生した部分(露光部)のみ選択的に前記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物が分解し、アルカリ水溶液に可溶となる。次いで、アルカリ水溶液で現像することにより、露光部のみが溶解、除去され、パターンが形成される。その後、約140~180℃で15~120分程度、加熱処理することにより、非露光部に存在する光酸発生剤が熱分解し、それによって生ずる酸の触媒作用により、酸分解性エステル基を有する樹脂化合物が分解して発生した酸、又は酸分解性エステル自体の熱分解により発生した酸が、エポキシ樹脂と架橋反応し、耐熱性、電気絶縁性を有するパターン状塗膜を形成することができる。

【0028】例えば、このようなポジ型の感光性・熱硬化性樹脂組成物を、多層プリント配線板の中間絶縁層作製に用いる場合、回路形成されたプリント配線板にスクリーン印刷法、ロールコート法等の方法により塗布した後、約60~120℃で5~40分乾燥し、活性エネルギー線をバイヤホール形成部を選択的に照射することにより、活性エネルギー線により光酸発生剤が反応し、バイヤホール部のみ選択的に酸を発生させることができる。次に、約60~120℃で5~30分、好ましくは70~100℃で10~20分、加熱処理することにより、酸の発生した部分のみ選択的に前記酸分解性エステル基を有する樹脂化合物が分解し、アルカリ水溶液に可溶となり、現像工程でアルカリ水溶液により除去され、バイヤホールの穴が形成される。この1回の現像で目的

の深さの穴が得られない場合、上記の活性エネルギー線の照射、加熱処理、現像を繰り返すことにより、所定の深さのバイヤホール部の穴が形成される。その後、約 140~180℃で 15~120 分、加熱処理することにより、非露光部に存在する光酸発生剤が熱分解し、それによって発生する酸の触媒作用により、酸分解性エステル基を有する樹脂化合物が分解して発生した酸、又は酸分解性エステル自体の熱分解により発生した酸が、エポキシ樹脂と架橋反応し、耐熱性、電気絶縁性を有する塗膜を形成することができる。この後、無電解銅めっき、電解銅めっきし、その後、エッチングレジストを用いてエッチングすることにより、第二層目の導体回路が形成される。あるいは逆に、銅めっきーエッチングー加熱硬化の工程順序を採用することもできる。これら各工程を順次繰り返すことにより、所望の層数の多層プリント配線板を製造できる。

【0029】前記塗膜の現像に用いられるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強アルカリ水溶液を用いることができるが、前記樹脂化合物(A)がポリカルボン酸から誘導された重合体の場合、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などの弱アルカリ水溶液が使用できる。また、活性エネルギー線の照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線、電子線、X線なども露光用活性エネルギー線として利用できる。

#### 【0030】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

#### 【0031】合成例 1

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 362.7 部とアゾビスイソブチロニトリル 11.5 部を入れ、75℃に加熱した。そこに、アクリル酸 72.0 部、メタクリル酸メチル 215.7 部の混合溶液を 3 時間かけて滴下した。その後、さらに 4 時間攪拌し、樹脂溶液を得た。得られた共重合樹脂は、重量平均分子量が 16,000 で、酸価が 193 mg KOH/g であった。この樹脂溶液を常温まで冷却後、ビニルイソブチルエーテル 150 部を加え、50℃で 50 時間反応させた。酸価の測定により、上記樹脂のカルボキシル基の 95%にイソブチルビニルエーテルが付加したことを確認した。この反応溶液中に、残存している未反応のイソブチルビニルエーテルを分留装置により除去し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を A-1 ワニスと称す。

#### 【0032】合成例 2

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、カルビトールアセテート 136.7 部とフェノールノボラック樹脂(昭和高分子(株)製 BRG-558) 210.0 部を入れ、90℃で加熱・溶解した。この樹脂溶液を 60℃まで冷却後、ビニルイソブチルエーテル 400 部を加え、60℃で 80 時間反応させることにより、上記樹脂のフェノール性水酸基の 93%にビニルイソブチルエーテルが付加したことを酸価の測定により確認した。この反応溶液中に残存している未反応のビニルイソブチルエーテルを分留装置により除去し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を A-2 ワニスと称す。

#### 【0033】合成例 3

温度計、攪拌器、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、メチルイソブチルケトン 100.0 部とカルビトールアセテート 168.7 部及びクレゾールノボラック樹脂(昭和高分子(株)製 CRG-951) 240.0 部を入れ、90℃で加熱・溶解した。この樹脂溶液を常温まで冷却後、無水コハク酸 80 部とトリフェニルホスフィン 5.0 部を加え、80℃で 10 時間反応させることにより、カルボキシル基含有クレゾール樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を 60℃まで冷却後、ビニルイソブチルエーテル 400 部を加え、60℃で 72 時間反応させることにより、上記樹脂のカルボキシル基の 93%にビニルイソブチルエーテルが付加したことを酸価の測定により確認した。この反応溶液中に残存している未反応のビニルイソブチルエーテル及び溶剤のメチルイソブチルケトンに分留装置により除去し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を A-3 ワニスと称す。

#### 【0034】比較合成例 1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエピクロン N-695(大日本インキ化学工業(株)製、エポキシ当量=220) 220 部を攪拌機及び還流冷却器の付いた四つ口フラスコに入れ、カルビトールアセテート 214 部を加え、加熱溶解した。次に、重合禁止剤としてヒドロキノン 0.1 部と、反応触媒としてジメチルベンジルアミン 2.0 部を加えた。この混合物を 95~105℃に加熱し、アクリル酸 72 部を徐々に滴下し、16 時間反応させた。この反応生成物を、80~90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物 106 部を加え、8 時間反応させ、冷却後、取り出した。このようにして得られたエチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を併せ持つ感光性プレポリマーは、不揮発分 65%、固形物の酸価 100 mg KOH/g であった。以下、この樹脂溶液を B ワニスと称す。

#### 【0035】実施例 1

前記合成例 1 で得られた A-1 ワニスを用いた以下の配合成分を、3 本ロールミルで混練し、感光性・熱硬化性樹脂組成物を得た。

13

14

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| A-1 ワニス                  | 6 5 部 |
| エピコート YX-4 0 0 0         | 2 4 部 |
| (油化シェルエポキシ (株) 製のエポキシ樹脂) |       |
| アデカオプトマー SP-1 5 2        | 4 部   |
| (旭電化工業 (株) 製の光酸発生剤)      |       |
| フタロシアニングリーン              | 1 部   |
| 消泡剤                      | 1 部   |
| 微粉シリカ                    | 1 部   |
| ジプロピレングリコールモノメチルエーテル     | 4 部   |

合計 1 0 0 部

## 【0 0 3 6】実施例 2

前記合成例 1 で得られた A-1 ワニスをを用いた以下の配

合成分を、3 本ロールミルで混練し、感光性・熱硬化性樹脂組成物を得た。

|                      |        |
|----------------------|--------|
| A-1 ワニス              | 5 8 部  |
| エピコート YX-4 0 0 0     | 2 0 部  |
| アデカオプトマー SP-1 5 2    | 3 部    |
| フタロシアニングリーン          | 0. 5 部 |
| 消泡剤                  | 0. 5 部 |
| 微粉シリカ                | 1 部    |
| 硫酸バリウム               | 1 5 部  |
| ジプロピレングリコールモノメチルエーテル | 2 部    |

合計 1 0 0 部

## 【0 0 3 7】実施例 3

前記合成例 1 で得られた A-1 ワニスをを用いた以下の配

合成分を、3 本ロールミルで混練し、感光性・熱硬化性樹脂組成物を得た。

|                      |       |
|----------------------|-------|
| A-1 ワニス              | 6 5 部 |
| エピコート YX-4 0 0 0     | 2 4 部 |
| PAI-1 0 1            | 4 部   |
| (みどり化学 (株) 製の光酸発生剤)  |       |
| フタロシアニングリーン          | 1 部   |
| 消泡剤                  | 1 部   |
| 微粉シリカ                | 1 部   |
| ジプロピレングリコールモノメチルエーテル | 4 部   |

合計 1 0 0 部

## 【0 0 3 8】実施例 4

合成例 2 で得られた A-2 ワニスをを用いた以下の配合成

分を、3 本ロールミルにて練肉し、感光性・熱硬化性樹脂組成物を得た。

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| A-2 ワニス                       | 1 0 0 部 |
| フタロシアニングリーン                   | 0. 6 部  |
| ジシアンジアミド                      | 0. 5 部  |
| アデカオプトマー SP-1 5 2             | 6 部     |
| シリコーン系消泡剤                     | 1 部     |
| 硫酸バリウム                        | 2 0 部   |
| TEPIC-H (日産化学工業 (株) 製のエポキシ樹脂) | 4 0 部   |
| 微粉シリカ                         | 1 部     |
| ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート      | 1 0 部   |

合計 1 7 9. 1 部

## 【0 0 3 9】実施例 5

合成例 3 で得られた A-3 ワニスをを用いた以下の配合成

分を、3 本ロールミルにて練肉し、感光性・熱硬化性樹脂組成物を得た。

15

16

|                          |      |
|--------------------------|------|
| A-3ワニス                   | 100部 |
| フタロシアニングリーン              | 0.6部 |
| ジシアンジアミド                 | 0.5部 |
| アデカオプトマー SP-152          | 6部   |
| シリコン系消泡剤                 | 1部   |
| 硫酸バリウム                   | 30部  |
| TEPIC-H                  | 25部  |
| エピコートYX-4000             | 10部  |
| 微粉シリカ                    | 1部   |
| ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート | 10部  |

合計 184.1部

## 【0040】比較例1

前記比較合成例1で得られたBワニスをを用いた以下の配

合成分を、3本ロールミルで混練し、感光性・熱硬化性樹脂組成物を得た。

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| Bワニス                        | 60部 |
| ジペンタエリスリトールペンタアクリレート        | 4部  |
| イルガキュアー 907                 | 4部  |
| (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の光重合開始剤) |     |
| 2,4-ジエチルチオキサントン             | 1部  |
| フタロシアニングリーン                 | 1部  |
| カルビトール                      | 5部  |
| TEPIC                       | 8部  |
| (日産化学工業(株)製のエポキシ樹脂)         |     |
| 消泡剤                         | 1部  |
| 微粉シリカ                       | 1部  |
| 硫酸バリウム                      | 15部 |

合計 100部

## 【0041】性能評価:

## (1) 厚膜での光特性

前記実施例1及び比較例1の各感光性・熱硬化性樹脂組成物を、銅箔基板上にアプリケーションにて25 $\mu$ m、50 $\mu$ m、又は100 $\mu$ mの膜厚で塗布し、80℃で20分間、乾燥させ、タックフリーの塗膜を形成した。このようにして得られた実施例1の基板にはポジフィルムを、比較例1の基板にはネガフィルムを当て、それぞれ露光量250mJ/cm<sup>2</sup>、500mJ/cm<sup>2</sup>でレジ

ストパターンを露光した。実施例1の場合には露光後90℃で30分加熱後、比較例1の場合には露光後、1wt%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液にて120秒間現像を行い、画像形成の有無を評価した。判定基準は以下のとおりである。

○: 画像が形成されたもの

×: 画像が形成されなかったもの

【0042】上記試験結果を表1に示す。

【表1】

| 露光量<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 実施例1         |    |     | 比較例1         |    |     |
|------------------------------|--------------|----|-----|--------------|----|-----|
|                              | 膜厚( $\mu$ m) |    |     | 膜厚( $\mu$ m) |    |     |
|                              | 25           | 50 | 100 | 25           | 50 | 100 |
| 250                          | ○            | ○  | ○   | ○            | ○  | ×   |
| 500                          | ○            | ○  | ○   | ○            | ○  | ○   |

表1に示されるように、本発明の感光性・熱硬化性樹脂組成物を用いれば、少ない露光量でも厚膜のレジストパターン形成が可能であることがわかる。

## 【0043】(2) はんだ耐熱性

前記実施例1～5及び比較例1の各感光性・熱硬化性樹脂組成物を、パターン形成された銅箔基板上にスクリー

ン印刷にて約20 $\mu$ mの膜厚で全面塗布し、80℃で20分間、乾燥させ、タックフリーの塗膜を形成した。このようにして得られた実施例1～5の基板にはポジフィルムを、比較例1の基板にはネガフィルムを当て、露光量300mJ/cm<sup>2</sup>の条件で露光した。次いで、実施例1～5の場合には露光後90℃で30分加熱後、比較



例 1 の場合には露光後、1 wt %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液で現像を行い、レジストパターンを形成した。この基板を、150℃で60分加熱して硬化し、評価基板を作製した。ロジン系フラックスを塗布した評価基板を、予め260℃に設定したはんだ槽に30秒間浸漬し、イソプロピルアルコールでフラックスを洗浄した後、目視によるレジスト層の膨れ・剥がれ・変色について評価した。判定基準は以下のとおりである。

◎：全く変化が認められないもの

○：ほんの僅か変化したもの

10

| 特 性                             | 実 施 例 |      |      |      |      | 比較例 1 |
|---------------------------------|-------|------|------|------|------|-------|
|                                 | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    |       |
| はんだ耐熱性                          | ○     | ◎    | ○    | ◎    | ◎    | ◎     |
| 絶縁抵抗<br>$\times 10^{13} \Omega$ | 18.0  | 12.5 | 19.0 | 56.0 | 48.3 | 9.0   |

表 2 に示されるように、本発明の感光性・熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、はんだ耐熱性や絶縁特性に優れたポジ型の樹脂絶縁パターンを形成することができる。

【0046】

【発明の効果】 以上のように、本発明のポジ型の感光性・熱硬化性樹脂組成物を用いることで、厚膜時の光特性に優れ、熱硬化後には耐熱性、電気絶縁性を有するレジスト皮膜が形成される。従って、このような感光性・熱硬化性樹脂組成物を用いた本発明の樹脂絶縁パターン

△：レジスト層の膨れ、剥がれが20%以下のもの

×：レジスト層の膨れ、剥がれが20%以上のもの

【0044】 (3) 絶縁特性

銅箔基板に代えてIPC B-25のクシ型電極Bクーポンを用い、前記と同じ条件で評価基板を作製し、このクシ型電極にDC500Vのバイアス電圧を印加し、絶縁抵抗値を測定した。

【0045】 前記試験結果を表2に示す。

【表2】

20

の形成方法によれば、バイヤホールの穴など、所定のパターンを安定してかつ効率良く形成でき、また耐熱性、電気絶縁性、密着性等の諸特性に優れた高解像度のポジ型樹脂絶縁パターンを低コストで生産性良く形成でき、プリント配線板の製造に有利に用いることができる。さらに、厚膜での光特性に優れることから、ビルドアップ工法の層間絶縁材料としても利用可能である。また、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基をブロックした樹脂を用いているため、組成物の一液化が可能であり、作業性にも優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 101/06

C 0 8 L 101/06

G 0 3 F 7/004

5 0 3

G 0 3 F 7/004

5 0 3 A

7/032

7/032

7/033

7/033

7/039

6 0 1

7/039

6 0 1

H 0 5 K 3/28

H 0 5 K 3/28

D